

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**BEST AVAILABLE COPY**

auch die Blockierung des einsamen N-Elektronenpaares durch Anlagerung von Elektronenacceptoren (Lewisäuren) nicht. Alkyliert man das Pyridin am Stickstoff, so reagiert der Pyridiniumring zunächst überhaupt nicht mit Übergangsmetallen. Nur mit dem Jodopentacarbonylchromat-Anion tritt unter scharfen Bedingungen in geringem Maße Reaktion unter Umlagerung in den Picoiling und Bildung eines Aromatenkomplexes ein.

Wir danken der Hermann-Schlösser-Stiftung, Frankfurt a. M., für ein wertvolles Stipendium für den einen von uns (K. Ö.), der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG sowie dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Unterstützung unserer Arbeiten sehr verbunden. Die Climax Molybdenum Company, New York, überließ uns freundlicherweise Molybdähexacarbonyl und Wolframhexacarbonyl.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *N-Methylpyridinium-jodopentacarbonyl-chromat*: Als Reaktionsgefäß dient ein 30-cm-Kölbchen mit einem 15 cm langen Hals, auf den ein Kühlschweinchen geschoben werden kann. Der Kolbenhals trägt einen Schliffaufsatz mit 2 Hähnen und einer gasdichten Führung, durch welche sich ein spaltförmiger Schaber in den Hals einführen läßt.

In den Kolben gibt man 2 g (0.009 Mol) trockenes *N-Methylpyridiniumjodid* und 3 g (0.0136 Mol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ . Nachdem man durch mehrmaliges Evakuieren und Füllen mit  $\text{N}_2$  die Luft aus der Apparatur verdrängt hat, füllt man 20 cm reines, absolutes  $\text{N}_2$ -gesättigtes Dioxan ein und erhitzt im Ölbad unter Rückfluß zu lebhaftem Sieden. Das entstehende CO kann zur Verfolgung des Reaktionsablaufs über ein Quecksilberventil in einer pneumatischen Wanne aufgefangen werden. In den Kolbenhals sublimierendes  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  schießt man von Zeit zu Zeit mit dem Schaber wieder in die Lösung zurück. Nach etwa 10–11 Std. ist die Reaktion beendet. Man läßt erkalten, zieht das Lösungsmittel an der Wasserstrahlpumpe ab und sublimiert noch vorhandenes  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  i. Hochvak. bei 40° ab. Den gelbbraunen Rückstand lost man mit wenig  $\text{N}_2$ -gesättigtem absol. Tetrahydrofuran und filtriert über eine G4-Fritte. Durch Zusatz von Diisopropyläther oder Petroläther läßt sich der Komplex aus dem Filtrat in schönen orangefarbenen Kristallen ausfällen; das so erhaltene, i. Vak. getrocknete Produkt ist bereits sehr rein. Ausb. 3,6 g (96% d. Th.).

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NCH}_3]\text{J}[\text{Cr}(\text{CO})_5]$  (413.1) Ber. Cr 12.59 C 31.98 H 1.95 J 30.72 N 3.39 O 19.36  
Gef. Cr 11.95 C 31.97 H 2.10 J 31.50 N 3.15 O 19.40

2. *N-Methylpyridinium-jodopentacarbonyl-molybdat*: Setzt man, wie oben beschrieben, 2 g (0.009 Mol) *N-Methylpyridiniumjodid* mit 4 g (0.0157 Mol)  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  in 15 cm Dioxan um, so erhält man nach 3 stdg. Reaktion das entspr. Molybdat in gelben Kristallen. Ausb. 3,5 g (85% d. Th.).

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NCH}_3]\text{J}[\text{Mo}(\text{CO})_5]$  (457.1) Ber. Mo 21.00 C 28.90 H 1.76 J 27.75 N 3.06 O 17.50  
Gef. Mo 21.20 C 29.04 H 1.63 J 27.30 N 3.29 O 18.00

3. *N-Methylpyridinium-jodopentacarbonyl-wolframat*: Aus 0,6 g (0.0027 Mol) *N-Methylpyridiniumjodid* und 1,5 g (0.0043 Mol)  $\text{W}(\text{CO})_6$  erhält man wie bei Chrom und Molybden nach 3 stdg. Kochen in 10 cm Dioxan das Wolframat in gelben Kristallen. Ausb. 1,3 g (88% d. Th.).

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NCH}_3]\text{J}[\text{W}(\text{CO})_5]$  (545.0) Ber. W 33.73 C 24.25 H 1.48 J 23.26 N 2.57 O 14.68  
Gef. W 33.60 C 24.37 H 1.52 J 22.90 N 2.73 O 14.85

4. *C-Methylpyridin-chrom(0)-tricarbonyl*: In ein Sublimationsrohr mit Kühlfinger, der mit Methanol/Trockeneis gekühlt wird, gibt man 0,5 g *N-Methylpyridinium-jodopentacarbonyl-chromat*. Man evakuiert an der Quecksilberpumpe und erhitzt auf 130–140°. Nach etwa 1 stdg. Erhitzen schabt man das an den Kühlfinger sublimierte rotbraune, schmierige Produkt ab und erhitzt den schwarzen Rückstand noch ein zweites Mal etwa 1/2 Std. auf 150°. Die gesammelten Sublimatolose man in etwas  $\text{N}_2$ -gesätt. Benzol und filtriert unter  $\text{N}_2$  über wenig  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Das Filtrat wird eingedampft und der rote Rückstand durch zweimalige Sublimation i. Hochvak. von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und organischen Verunreinigungen getrennt. Ausb. ca. 10–15 mg (3,7–5,4% d. Th.).

$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{C}(\text{CO})_3)$  (229.2) Ber. Cr 22.72 C 47.17 H 3.09 N 6.11 O 20.95  
Gef. Cr 23.05 C 46.72 H 3.54 N 6.01 O 21.50

## HERMANN STETTER und ELLI RAUSCHER

### Über Verbindungen mit Urotropin-Struktur, XVIII<sup>1)</sup>

### Zur Kenntnis der Adamantan-carbonsäure-(1)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München  
(Eingegangen am 11. Februar 1960)

Es werden eine Reihe von Reaktionen der Adamantan-carbonsäure-(1), ihres Säurechlorides und des Äthylesters beschrieben.

Nachdem die Adamantan-carbonsäure-(1) durch die Synthese nach H. Koch und W. Haaf aus 1-Brom-adamantan leicht zugänglich geworden war<sup>2)</sup>, haben wir mit dieser Säure eine Reihe von Reaktionen durchgeführt.

Das kristallisierte Anhydrid der Adamantan-carbonsäure-(1) konnte durch Erhitzen der Säure mit Acetanhydrid erhalten werden. Die Umsetzung des Säurechlorids I mit Hydrazin ergab *N,N'*-Bis-(adamantan-carbonsäure-(1))-hydrazid (II). Adamantan-carbonsäure-(1)-hydrazid (IV) wurde durch Hydrazinolyse des Adamantan-carbonsäure-(1)-äthylesters (III) in siedendem Diäthylenglykol erhalten. Das hieraus zugängliche *N*-[p-Toluolsulfonyl]-*N'*-adamantan-carbonsäure-(1)-hydrazid (V) wurde der McFadyen-Stevens-Reaktion<sup>3)</sup> unterworfen. Der zu erwartende Adamantan-aldehyd-(1) (VI) konnte dabei nur in geringen Mengen nachgewiesen werden. In befriedigender Ausbeute wurde dieser Aldehyd durch Criegee-Spaltung von 1,2-Di-(adamantyl-(1))-äthylenglykol (VIII) erhalten. Die Darstellung von VIII erfolgte durch Acyloin-Kondensation von Adamantan-carbonsäure-(1)-äthylester (III) und Lithumalanat-Reduktion des auf diesem Wege in ausgezeichneten Ausbeuten zugänglichen Acyloins VII. Durch Chromat-Oxydation ließ sich das Acyloin VII leicht

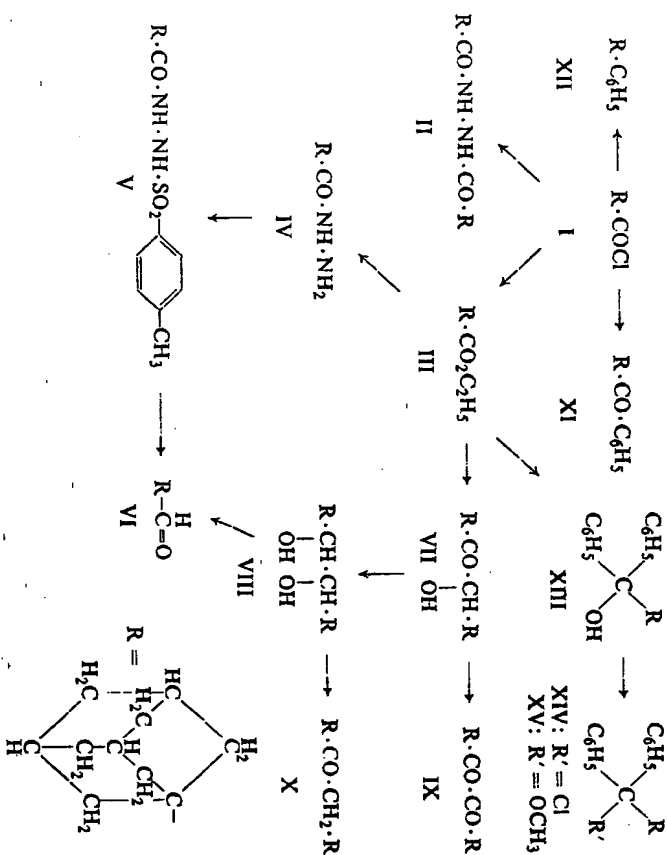
<sup>1)</sup> XVI. Mittell.: H. Stetter, J. Mayer, M. Schwarz und C. Wulff, Chem. Ber. 93, 226 (1960).

<sup>2)</sup> H. Stetter, M. Schwarz und A. Hirschhorn, Chem. Ber. 92, 1629 (1959).

<sup>3)</sup> O. Bayer, in Methoden der Organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 7/1, S. 297, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1954.

zum Diketon IX dehydrieren. Die Behandlung von 1,2-Di[adamantyl-(1)]-äthylenglykol mit Schwefelsäure lieferte durch Umlagerung das Keton X.

Der Versuch, durch Friedel-Crafts-Reaktion von Adamantan-carbonsäure-(1)-chlorid (I) mit Benzol Phenyl[adamantyl-(1)]-keton (XI) zu gewinnen, führte auch bei tiefen Temperaturen unter Decarbonylierung zu 1-Phenyl-adamantan (XII). Das durch die Friedel-Crafts-Reaktion nicht zugängliche Keton XI konnte durch Umsetzung von Adamantan-carbonsäure-(1)-chlorid (I) mit Phenyl-cadmium glatt erhalten werden.



Durch Reaktion von Adamantan-carbonsäure-(1)-äthylester (III) sowie des Ketons XI mit Phenylmagnesiumbromid wurde in normalem Reaktionsverlauf Diphenyl[adamantyl-(1)]-carbinol (XIII) und daraus mit Thionylchlorid Diphenyl[adamantyl-(1)]-chlormethan (XIV) erhalten. Obwohl dieses Chlorid sich als sehr reaktiv bei der Solvolyse erweist und z. B. mit Methanol sehr leicht zu Diphenyl[adamantyl-(1)]-carbinol-methyläther (XV) reagiert, waren bisher alle Versuche zur Dehalogenierung, die zu dem aus sterischen Gründen interessanten Diphenyl[adamantyl-(1)]-methyl-Radikal führen sollten, ergebnislos.

Wir danken der Runkchemie AG, Oberhausen, herzlich für das uns in großzügiger Weise überlassene Tetrahydrodicyclopentadien. Ferner danken wir dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, für die gewährten Sachmittel.

# BESCHREIBUNG DER VERSUCHE<sup>4)</sup>

*Adamantan-carbonsäure-(1)*: Es zeigte sich, daß der Erfolg der früher beschriebenen Darstellungsmethode<sup>2)</sup> sehr stark abhängig ist von der Reinheit des angewendeten n-Hexans. Die Vorschrift wurde deshalb unter Verzicht auf den Hexan-Zusatz in folgender Weise abgeändert.

12 g feinstgepulvertes 1-Brom-adamantan werden in 360 ccm konz. Schwefelsäure (reinst), die im Eisbad auf +10° gekühlt wurden, suspendiert. Nach dem Entfernen des Eisbades läßt man unter einem gut ziehenden Abzug und unter kräftigem Rühren 50 ccm wasserfreie *Ameisensäure* langsam zutropfen. Das Reaktionsgemisch färbt sich rotbraun, während das 1-Brom-adamantan allmählich in Lösung geht. Nach etwa 4 Stdn. ist die Reaktion beendet. Die schwefelsaure Lösung wird über Glaswolle filtriert, auf Eis gegossen und die ausgefallene Säure wie früher isoliert und gereinigt. Die Ausbeute beträgt auch hier 96% d. Th.

*Adamantan-carbonsäure-(1)-chlorid (I)*: Das Säurechlorid läßt sich einfacher, als früher angegeben wurde, mittels Thionylchlorids gewinnen.

10 g der Säure werden mit 20 ccm Thionylchlorid 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Das überflüssige Thionylchlorid wird abdestilliert, zuletzt i. Vak. Um die letzten Reste des Thionylchlorids zu entfernen, setzt man 10 ccm Benzol hinzu und destilliert ab. Der Zusatz wird nochmals wiederholt. Man erhält das Säurechlorid als farblose, kristalline Masse in fast quantitat. Ausbeute. Es wurde in dieser Form für die weiteren Umsetzungen verwendet.

*Adamantan-carbonsäure-(1)-onlid*: Das aus 3,6 g Adamantan-carbonsäure-(1) hergestellte Säurechlorid I wird in 25 ccm absol. Äther gelöst und zu einer Lösung von 4,0 g frisch dest. Anilin in 30 ccm absol. Äther unter Rühren und Eiskühlung tropfenweise zugegeben. Es fällt sofort ein voluminöser Niederschlag aus. Man rührt noch 30 Min. und destilliert den Äther ab. Der Rückstand wird mit verd. Salzsäure und Wasser extrahiert und aus verd. Methanol umkristallisiert. Ausb. 4,2 g (84% d. Th.), Schmp. 197°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}$  (255.4) Ber. N 5.49 Gef. N 5.41

*Anhydrid der Adamantan-carbonsäure-(1)*: 10,0 g Adamantan-carbonsäure-(1) werden mit 20 ccm Acetanhydrid versetzt und in einem Ölbad erhitzt, wobei die gebildete Essigsäure über eine kleine Kolonne abdestilliert wird. Sobald die Destillationstemp. 120° erreicht hat, werden nochmals 10 ccm Acetanhydrid zugesetzt und die Destillation in gleicher Weise wiederholt. Das überschüssige Acetanhydrid wird i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten kristallin. Nach dem Abpressen auf einer Glasfritte kristallisiert man aus Petroläther um. Ausb. 6,0 g, Schmp. 229°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_3$  (342.5) Ber. C 77.15 H 8.83 Gef. C 77.16 H 8.85

*Adamantan-carbonsäure-(1)-hydrazid (IV)*: 10 g Adamantan-carbonsäure-(1)-äthylester (III)<sup>2)</sup> werden mit 25 ccm 80-proz. Hydrazinhydrat in 100 ccm Diäthylenglykol 30–40 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird mit 300 ccm Wasser verdünnt und der ausgefallene Niederschlag abgesaugt. Ausb. 8,7 g (92% d. Th.), Schmp. 156–157° (aus Methanol/Wasser).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$  (194.3) Ber. N 14.42 Gef. N 13.97

*N,N'-Bis-(adamantan-carbonsäure-(1))-hydrazid (II)*: In einem Dreihalskolben wird eine Lösung von 1,44 g Natriumhydroxyd in 15 ccm Wasser und 2,0 g Hydrazinsulfat vorgelegt und unter Rühren eine Lösung von 1,35 g Natriumhydroxyd in 4,0 ccm Wasser sowie eine Lösung von 6,1 g I in 10 ccm absol. Äther getrennt tropfenweise zugegeben, wobei die Lösung

<sup>4)</sup> Alle Schmelzpunkte sind unter dem Mikroskop bestimmt und korrigiert.

stets alkalisch bleiben soll. Man rührt nach beendeter Zugabe noch kurze Zeit, saugt den Niederschlag ab und kristallisiert aus Methanol/Wasser um. Ausb. 7.2 g (66% d. Th.), Schmp. 235–236°.

$C_{22}H_{32}N_2O_2$  (356.5) Ber. N 7.86 Gef. N 8.11

*N*-(*p*-Tololsulfonyl)-*N'*-(adamantan-carbonsäure-(1))-hydrazid (V): 6.0 g IV werden in 60 ccm trockenem Pyridin gelöst. Unter Rühren und Eiskühlung gibt man innerhalb von 15 Min. 6.0 g *p*-Tololsulfonylchlorid portionsweise hinzu, setzt das Rühren noch 2 Std. fort (bei Raumtemp.) und gießt die gelbe Lösung in 400 ccm 2*N* HCl. Das zuerst ausfallende Öl wird schnell kristallin und kann aus Methanol/Wasser umkristallisiert werden. Ausb. fast quantit., Schmp. 192°.

$C_{18}H_{24}N_2O_5$  (358.0) Ber. N 8.04 Gef. N 8.13

*Acetyl* VII: 5.0 g Natrium werden unter kräftigem Rühren in 200 ccm absol. Xylol unter einer Atmosphäre von reinstem, trockenem Stickstoff, der in der üblichen Weise von Sauerstoff-Spuren befreit wird, suspendiert, wobei die Temperatur knapp unterhalb des Siedepunktes liegen soll. Sobald die Suspension eine violette Farbe angenommen hat, läßt man innerhalb von 2 Std. eine Lösung von 22.5 g III in 50 ccm absol. Xylol hinzutropfen. Dann wird noch 1 Stde. unter Rühren erhitzt. Nach dem Erkalten gibt man zu der eisgekühlten Lösung unter Rühren eine Lösung von 10 ccm konz. Schwefelsäure in 50 ccm Wasser tropfenweise zu, überführt die Lösung in einen Scheidetrichter und fügt soviel Wasser hinzu, bis sich die Schichten trennen. Die wäßrige Phase wird mit Xylol extrahiert und die vereinigten Xyloisichten mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Xylois kristallisiert man den Rückstand aus Eisessig um. Ausb. 14.5 g (82% d. Th.), Schmp. 223–224°. Leicht löslich in Benzol und Tetrahydrofuran, wenig löslich in Äthanol und Eisessig.

$C_{22}H_{32}O_2$  (328.5) Ber. C 80.44 H 9.83 Gef. C 80.63 H 10.09

1,2-Di-(adamantyl-(1))-äthylenglykol (VIII): In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter läßt man zu einer siedenden Lösung von 0.5 g Lithumalanat in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran innerhalb einer Stde. unter Rühren eine Lösung von 6.5 g VII zutropfen. Nach einer weiteren halben Stde. läßt man erkalten und zersetzt das überschüssige Lithumalanat mit wenig Wasser. Der Niederschlag wird abgesaugt und nochmals mit siedendem Tetrahydrofuran extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man aus den vereinigten Filtraten einen festen Rückstand, der aus Eisessig unter Zusatz von wenig Wasser umkristallisiert werden kann. Ausb. 6.2 g (95% d. Th.), Schmp. 257–265°.

Wahrscheinlich handelt es sich hier um ein Isomergemisch, das nicht weiter getrennt wurde.

$C_{22}H_{34}O_2$  (330.5) Ber. C 79.95 H 10.37 Gef. C 79.90 H 10.29

#### Adamantan-aldehyd-(1) (VII)

1. Durch *Mc Fadyen-Stevens-Reaktion* aus V: 11.0 g V werden mit 200 ccm Äthylenglykol im Ölbad auf 160–165° erhitzt. Nach Zugabe von 11 g wasserfreiem Natriumcarbonat tritt eine kräftige Stickstoffentwicklung ein, die nach 5 Min. beendet ist. Man fügt nun 200 ccm Wasser hinzu, läßt erkalten und extrahiert mit Äther. Der Ätherextrakt wird mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der zähflüssige Rückstand i. Hochvak. destilliert. Man erhält 2.5 g Destillat vom Sdp. 0.1/130 bis 140°. Das Destillat wird in Äthanol gelöst und mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin<sup>5)</sup> versetzt. Das ausgefallene Hydrazon läßt sich aus Essigsäureäthylester/Äthanol umkristallisieren. Ausb. 1.4 g, Schmp. 225°.

$C_{17}H_{20}N_4O_4$  (344.4) Ber. N 16.27 Gef. N 16.74

2. Durch *Criegee-Spaltung* von VIII: Zu einer Lösung von 2.0 g VIII in 150 ccm absol. Benzol und 1 ccm Eisessig gibt man unter Rühren bei 60° innerhalb von 30 Min. 4 g Bietetracetat in kleinen Portionen zu. Das ausgeschleudene Bietetracetat wird nach dem Erkalten abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedunstet. Der teilweise kristalline Rückstand wird in Äthanol gelöst und mit einer Lösung von überschüssigen 2,4-Dinitrophenylhydrazin<sup>5)</sup> versetzt, wobei sich das 2,4-Dinitrophenylhydrazon als voluminöser Niederschlag abscheidet. Nach dem Umkristallisieren aus Essigsäureäthylester/Äthanol erhält man 2.6 g (62% d. Th.) vom Schmp. 225°.

Das auf die gleiche Weise hergestellte *Semicarbazon* zeigt einen Schmp. von 226°.

$C_{12}H_{16}N_4O$  (221.3) Ber. N 18.99 Gef. N 18.76

*Diketon* IX: 4.0 g VII werden in einem Gemisch aus 80 ccm Eisessig und 0.5 g konz. Schwefelsäure gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 0.8 g *Chromitoxyl* in 10 ccm 70-proz. Essigsäure versetzt. Dabei soll die Temp. 30–50° betragen. Die grüne Lösung wird nun auf Eis gegossen und ausgekühlt. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Natriumsulfat erhält man aus dem Ätherextrakt einen gelben Rückstand, der aus Eisessig unter Zusatz von wenig Wasser umkristallisiert werden kann. Ausb. 2.6 g (65% d. Th.), Schmp. 219°. Das IR-Spektrum zeigt keine OH-Bande.

$C_{22}H_{30}O_2$  (326.5) Ber. C 80.93 H 9.26 Gef. C 80.75 H 9.36

*Keton* X: 1.0 g VIII wird in 10 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und 2 Tage bei Raumtemp. stehen gelassen. Man gießt dann in Eiswasser, saugt den Niederschlag ab und kristallisiert aus Äthanol um. Ausb. ca. 90% d. Th., Schmp. 277–278°. Das IR-Spektrum zeigt keine OH-Bande, während die C=O-Bande vorhanden ist.

$C_{22}H_{32}O$  (312.5) Ber. C 84.56 H 10.32 Gef. C 84.73 H 10.27

*Phenyl*-(adamantyl-(1))-keton (XI): In einem Dreihalskolben, der mit Anschnitt-Aufsatz, Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Gasableitungsrohr versehen ist, bereitet man in einer Atmosphäre von reinstem Stickstoff eine Grignard-Lösung aus 2.5 g Magnesiumspänen und 16.2 g *Brombenzol* in 100 ccm absol. Äther. Unter Eiskühlung fügt man unter Rühren zu dieser Grignard-Lösung 9.7 g trockenes *Cadmiumchlorid*. Nach dem Entfernen des Eisbades läßt man die Temperatur auf Raumtemp. steigen und erhitzt anschließend noch 90 Min. unter Rückfluß. Sobald der Gilman-Test negativ ausfällt, destilliert man den Äther ab und gibt 50 ccm absol. Benzol hinzu. Zu der benzolischen Suspension läßt man innerhalb von 10 Min. eine Lösung von 14.8 g I in 50 ccm absol. Benzol zutropfen und erhitzt anschließend noch 1 Stde. unter schwachem Rückfluß und Rühren. Man kühlt nun im Eisbad und gibt unter Rühren zuerst Eis, dann 20-proz. Schwefelsäure hinzu, so daß eine klare Schichtentrennung entsteht. Die benzolische Schicht wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Benzols bleibende Rückstand wird mit wenig Methanol versetzt und in einer Aceton/Trockeneis-Mischung gekühlt. Die hierbei erhaltenen feste Substanz wird aus wenig Methanol umkristallisiert. Ausb. 9.0 g (53% d. Th.), Schmp. 55–56°.

$C_{17}H_{20}O$  (240.3) Ber. C 84.95 H 8.39 Gef. C 85.10 H 8.33

Bei der Friedel-Crafts-Reaktion von I mit Benzol wurde als einziges Reaktionsprodukt 1-Phenyl-adamantan erhalten.

*Oxim* von XI: 0.5 g XI werden mit 0.5 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 2.0 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Äthanol 2 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit dem

<sup>5)</sup> Nach R. L. SHURMER und R. C. FUSON, *The Systematic Identification of Organic Compounds*, S. 171, John Wiley & Sons, New York 1948.

gleichen Volumen Wasser versetzt und der Niederschlag abgetrennt. Ausb. quantit., Schmp. 224° (aus Dioxan).

$C_{17}H_{21}NO$  (255.4) Ber. N 5.49 Gef. N 5.39

**2,4-Dinitrophenylhydrazon von XI:** 0.5 g XI werden in 10 ccm Äthanol gelöst und mit einer Lösung von 0.5 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin<sup>5)</sup> versetzt. Der sich bildende Niederschlag wird nach einigem Stehenlassen abgesaugt und aus Essigsäureäthylester/Äthanol umkristallisiert. Ausb. quantit., Schmp. 242–244°.

$C_{23}H_{24}N_4O_4$  (420.5) Ber. N 13.33 Gef. N 13.08

**Diphenyl-*i*-adamantyl-*(1)*-carbinol (XIII):** In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler bereitet man aus 2.0 g Magnesiumspänen und 12.5 g Brombenzol in 35 ccm absol. Äther eine Lösung von *Phenylmagnesiumbromid*. Zu dieser Lösung läßt man innerhalb von 30 Min. unter Eiskühlung eine Lösung von 7.0 g III in 15 ccm absol. Äther Zutropfen und erhitzt anschließend noch 3–4 Stdn. unter Rühren und Rückfluß. Nach dem Erkalten wird zunächst Eiswasser und dann verd. Salzsäure unter Rühren zugegeben. Die wäßrige Schicht wird nochmals ausgeschüttet und die vereinigten Ätherextrakte mit Hydrogencarbonatdampfung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid und Abdestillieren des Äthers erhält man einen sirupösen Rückstand, der beim Anreiben mit wenig Methanol kristallin erstarrt. Ausb. 5.8 g (52% d. Th.), Schmp. 127–128° (aus Petroläther).

$C_{23}H_{26}O$  (318.4) Ber. C 86.74 H 8.23 Gef. C 86.56 H 8.45

In 70-proz. Ausbeute erhält man XIII, wenn man 5.0 g XI mit einer Grignard-Lösung aus 16.2 g Brombenzol und 2.5 g Magnesium wie oben zur Reaktion bringt und aufarbeitet.

**Diphenyl-*i*-adamantyl-*(1)*-chloromethan (XIV):** 5.0 g XIII werden mit 30 ccm *Thionylchlorid* und 20 ccm Acetylchlorid versetzt, wobei bereits bei Raumtemp. die Substanz unter HCl-Entwicklung in Lösung geht. Die Lösung wird noch 30 Min. schwach zum Sieden erhitzt und dann i. Vak. eingedunstet. Der Rückstand kann aus Petroläther umkristallisiert werden. Ausb. 3.8 g (73% d. Th.), Schmp. 150–152°.

$C_{23}H_{25}Cl$  (336.9) Ber. C 82.01 H 7.48 Gef. C 81.95 H 7.67

**Diphenyl-*i*-adamantyl-*(1)*-carbinol-methyläther (XV):** 0.5 g XIV werden in 5 ccm absol. Tetrahydrofuran gelöst. Zu dieser zum schwachen Sieden erhitzten Lösung gibt man innerhalb von 10 Min. 3 ccm absol. *Methanol*, wobei sich ein kristalliner Niederschlag abscheidet. Man erhitzt noch 1 Stde. unter Rückfluß und saugt die Kristalle nach dem Erkalten ab. Ausb. 0.45 g (90% d. Th.), Schmp. 202° (aus Petroläther).

$C_{24}H_{28}O$  (332.5) Ber. C 86.70 H 8.49 Gef. C 86.66 H 8.52

THEODOR WIELAND und HERBERT WIEGANDT<sup>1)</sup>

## Weitere Versuche zur Reaktion von Diazomethan mit Ammoniak und Aminen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.  
(Eingegangen am 11. Februar 1960)

In der auf übliche Weise gewonnenen ätherischen Diazomethanlösung bilden sich im Verlauf mehrerer Stunden kleine Mengen von Formaldehyd neben noch weniger Aceton und Acetaldehyd, die als 2,4-Dinitrophenylhydrazone isoliert und papierchromatographisch getrennt werden können. Daher entstehen bei der Einwirkung dieser Lösung auf Ammoniak in Wasser Colamin und Spuren von Diäthanolamin sowie etwas 1-Amino-2-hydroxy-isobutan. — Zahlreiche Amine lassen sich als Perchlorate in wäßriger Lösung durch Diazomethan zum quartären Ion methylieren. In tritiumhaltigen Wasser wird das Isotope hierbei in die Methylgruppen eingebaut.

In einer früheren Mitteilung<sup>2)</sup> wurde über einige Umsetzungsprodukte von Diazomessigester und Diazomethan mit Ammoniak in Wasser berichtet. Durch Papier-electrophorese wurde damals in den Ansätzen mit Diazomethan neben Methylamin und Dimethylamin auch Aminoäthanol aufgefunden, das durch Beteiligung von Formaldehyd entsteht und dessen Menge in unkontrollierbarer Weise von Ansatz zu Ansatz variierte. Weiter zeigte sich, ebenfalls in schwankender Konzentration, eine langsamere wandernde, mit Ninhydrin violett werdende Bande (Base X). Die Konstitution dieser Verbindung konnte jetzt aufgeklärt und die Entstehung von Formaldehyd aus Diazomethan dem Verständnis näher gebracht werden.

Die Base X wurde durch Elution der entsprechenden Banden aus vielen Papier-electropherogrammen in einer zur Identifizierung ausreichenden Menge gewonnen. Nach Einwirkung von Perjodsäure auf die i. Vak. eingedunstete Elutionslösung ließen sich mit Wasserdampf bei ansteigender Temperatur 2 Carboxyverbindungen über-treiben, die durch die Schmelzpunkte und  $R_F$ -Werte ihrer kristallisierten 2,4-Dinitrophenylhydrazone<sup>3)</sup> als *Aceton* und *Formaldehyd* identifiziert wurden. Mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid wurde aus der Base X ein Derivat vom Schmp. 150° und der Zusammensetzung  $C_{11}H_{13}N_3O_6$  erhalten, das eine C-Methylgruppe enthält. Zusammen mit der violetten Ninhydrinreaktion (prim. Amin) ergibt sich aus diesen Beobachtungen für die Base die Strukturformel des 1-Amino-2-hydroxy-isobutans (I). Zum Vergleich, der diese Auffassung bestätigte, wurde die bekannte Verbindung aus Glycinester und Methylmagnesiumbromid synthetisiert<sup>4)</sup>.

Das Amin I hat seine Entstehung zweifellos der Einwirkung von Diazomethan und Ammoniak auf *Aceton*, wohl über das als Einwirkungsprodukt von Diazomethan

<sup>1)</sup> Teil der Dissertation H. WIEGANDT, Univ. Frankfurt a. M. 1957 (D 30).

<sup>2)</sup> Th. WIELAND und H. PEN, Chem. Ber. 89, 2408 (1956).

<sup>3)</sup> J. GASPARIC und M. VEČEK, Chem. Listy 51, 287 (1957); Z. analyt. Chem. 158, 227 (1957).

<sup>4)</sup> K. KRASSUSKY, Z. russ. physik.-chem. Ges. 40, 155 (1908); C. 1908 I, 1257, II, 580.